

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-511193

第2部門第1区分

(43) 公表日 平成6年(1994)12月15日

(51) Int.Cl.
B 01 J 20/28
G 01 N 1/10
30/48

識別記号 A 7202-4G
C 7519-2J
G 8310-2J

府内整理番号 F I

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-506909
(86) (22) 出願日 平成4年(1992)9月10日
(85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)4月8日
(86) 国際出願番号 PCT/US92/07659
(87) 国際公開番号 WO93/06924
(87) 国際公開日 平成5年(1993)4月15日
(31) 優先権主張番号 776, 098
(32) 優先日 1991年10月11日
(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャーリング・カンパニー
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ州、セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427番、スリーエム・センター(番地の表示なし)
(72) 発明者 マーケル、クレイグ・ジー
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ州、セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス33427番 (番地の表示なし)
(74) 代理人 弁理士 青山 葉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分離および精製用の粒子充填不織繊維状物品

(57) 【要約】

粒子充填、多孔性、繊維状、圧縮または融着した物品は、不織繊維状ポリマー・ウェブを含有し、そのウェブは好ましくは、熱可塑性、溶融押出可能および圧力可融性のブロー微小繊維ウェブである。収着性粒子は該ウェブ内に保持されている。その粒子充填繊維状物品は少なくとも2秒のガーレイ数を有し、かつその物品は分離技術に有用である。その物品を製造する方法および使用方法もまた開示された。

特表平6-511193 (2)

請求の範囲

1. a) 不凹凸粒状ポリマー・ウェブ、および

b) ホウエブ内に保持された吸収性粒子

から成る粒子充填、多孔性、凸縁状、少なくとも圧縮または熱処理した物品であって、該粒子充填凸縁状物品が少なくとも2秒のガーレイ数を有し、かつ分離技術に有用であることを特徴とする物品。

2. 該不凹凸粒状ウェブがポリアミド、ポリオレフィン(好ましくはポリプロピレン)、ポリウレタン、ポリエチレンおよびポリハロゲン化ビニルから成る群から選択される請求項1記載の物品。

3. 該吸収性粒子が有機化合物またはポリマー、無機酸化物、カーボンおよび不溶性かつ、非活性の吸着または結合被膜で被覆した支持粒子から成る群から選択される請求項1または2記載の物品。

4. 該無機酸化物がシリカ、アルミナ、チタニアおよびジルコニアから成る群から選択される請求項3記載の物品。

5. 該吸着被膜がポリブタジエンであり、または、該共有結合した被膜がシアノ、オクチルおよびオクタデシル基から成る群から選択される請求項3記載の物品。

6. 該ポリマーが5~100wt%の範囲で含まれ、および該粒子が0~95wt%の範囲で含まれ、かつ該物品が要すれば更に20wt%以上の特性改質剤として吸水性または吸油性の少なくとも一方を均大し、pHを示し、加工を容易にし、そして白色する請求項1~5記載の物品。

7. 該吸収性粒子がイオン交換またはキレート化粒子であり、または、該吸収性粒子がキラル官能基または吸着官能基を有する請求項1~6記載の物品。

8. 該物品が固体相抽出媒体またはクロマトグラフィー媒体である請求項1~7記載の物品。

9. それぞれのディスクが固体相抽出媒体であり、および該ディスクの少なくとも1つが請求項1~8記載の物品である、2つまたはそれ以上のディスクのスタック。

10. 以下のa)~d)の段階から成る請求項1~8記載の物品を製造するプロセス:

a) プロー歯小凸縁ポリマー・ウェブを与える段階:

b) ウェブの粒度に対して0~95wt%の吸着性粒子をウェブに導入する段階:

c) 圧縮または熱処理した粒子充填物品を得るために、粒子充填ウェブの少なくとも一部分を圧縮または熱処理(温度20~220°C、圧力0~620kPa)の少なくとも一方を行う段階; および

d) 少なくとも2秒のガーレイ数を有する複合物品を得るために該物品を冷却する段階。

11. 以下の段階から成る液体から分析試料を採取する方法:

少なくとも1つの分析試料を含む液体に、少なくとも1つの請求項1~9記載の物品を通過させる段階; および

得られる溶離液、流出液および分析試料を含有する抽出媒体の内の少なくとも1つから該分析試料を回収する段階。

12. 以下のa)~b)の段階から成るプロセス:

a) 請求項9記載の粒子充填不凹凸粒状ポリマー物品のスタックを与える段階:

b) 少なくとも2秒のガーレイ時間を有する複合物品を得るために該物品のスタックをプレスおよび加熱の少なくとも一方を行い、それから冷却する段階。

明細書

分別および利用用の粒子充填不凹凸粒状物品

用途上の利用分野

本発明は、凸縁状ポリマー・ウェブおよびホウエブ内に保持される吸着性粒子を含有する分離技術に有用な粒子充填凸縁状物品に関する。

従来の技術

メルトプローポリマー凸縁の布は、周知のものであり、該粒子を空気や食用油から分離したり、油-水混合物、例えば原油水噴出物(spill)からオイルベースの材料を分離するために用いられ、そのことは当業者に公知である(米国特許第3,764,527号、同4,011,067号および同4,604,203号参照)。不凹ウェブはまたメルトプローポリマー凸縁(英国特許第2,113,731号参照)とも、プロー歯小凸縫(米国特許第3,971,373号参照)とも言われる。

不凹ウェブは既に用いられており、例えば米国特許第3,338,882号、同3,509,009号および同3,528,129号に示されている。その米国特許第3,508,009号は活性炭をフィラメントに付着することを示している。空気を含むウェブの断面が米国特許第1,991,526号に開示されている。

米国特許第5,029,889号および同4,933,229号は液体を入れるピン用の吸着包材を示している。その材料はメルトプロー圧迫ポリオレフィンであった。

吸着粒子を不凹ウェブ(時にはプロー歯小凸縫とも言われる)に充填することは当業者に公知であり、英國特許GB 2113731、米国特許第3,971,373号、同4,433,024号、同4,469,734号、同4,797,318号および同4,857,943号に開示されている。用途としては、粒子および気体の風呂を除去する呼吸マスク、保育衣、液体を保持する物品および油用ワイパーが挙げられる。

欧洲特許出願(EP 080,382号)には、透析がまだ粘着性をもつ間に透析と接着させることによる物理的絡み合いによって、粒子を保持する方法が開示されている。「冷られた透析ウェブ内の粒子は、たとえワイパーとして用いられた時にその口物が振りほり、または引き裂かれたとしても堅く固定されている。」このことはこの文獻中に次のように説明されている:「超吸収材料粒子は、それぞれの

最小凸縫の直径に比較して大きな直径を有し、その凸縫縫目に閉じ込められる傾向にある。従って、超吸収剤粒子をその場所に保持するために凸縫の表面粘着力はほとんど必要ない。

米国特許第4,429,001号には、絡み合ったメルトプロー凸縫の碰撃ウェブおよびウェブ中に均一に分散しかつ物理的に保持された固体状態吸着性吸収ポリマー材料のアレーから成る吸着シート製品を開示する。この製品中の粒子は液体吸収時に膨脹し、粒子の膨脹につれてウェブが膨張する。その製品は多孔の液体を急速に吸収し保持する。

良知の不凹ウェブの多くは欠点を有し、それらの中には粒子充填容積が乏しいかまたは低いものがある。ある場合には、ウェブ内に物理的に固定されるために粒子は例えば、100μm以上と大きくなればならないが、形成されたウェブがしばしば低い物理特性、例えば強度不足を有する。

米国特許第4,684,570号は防水性吸着材料を得るための共役樹脂の溶融結合を開示しており、その材料内では共役凸縫の芯材は初期の凸縫状一体性を保持している。その吸着材料は、吸着および液体に対して不透通性の使い捨て吸収ドレーブとして有用である。

その凸縫と接着している吸着剤粒子を含有するメルトプローポリマー凸縫の強度を増大するために、英國特許第2,113,731号は加熱カレンダー加工または加熱した結合プリントロールを用いたエンボッシングを表示する。

凸縫表面粒子が分離工程、例えば抽出およびクロマトグラフィーに有用であることは既知のことである。例えばナイロン、アルミナ、ジルコニアおよびシリカの吸着粒子のカラムは、沿沢的な吸着により、混合物の分離および分析手段を与えることができる。そのプロセスは、相互に不混和な移動層および固定層間の混合物の成分の分配比の違いを基礎としている。得られた混合物の分離した成分はさらに試験され得る。

その中に吸着剤粒子を含むフィブリル化ポリテトラフルオロエチレンマトリックスを含有するクロマトグラフィー用物品は例えば、米国特許第4,460,642号、同4,810,381号、同4,906,378号、同4,971,736号、同4,971,697号および同5,071,

特表平6-511193 (3)

1Paの範囲の圧力で、圧縮および膨脹の内の少なくとも一方を行うことにより、少なくとも2秒間の、好みしくは少なくとも4秒間で約100秒以下のガーレイ時間(=Gurley time)を有する物品を扱る工程、および

d)得られたウェブを冷却する工程。

その他の構成として、本発明は試料を含む液体を本発明のシート状物品を通してさせ、次いで溶出液、流出液および吸引した試料を含む物品の内の少なくとも1つを回収することから成る液体から有効または無効試料を回収するための固体抽出法を提供する。

さらなる構成として、本発明の粒子を含む固体抽出媒体のスタック(stack)(好みしくはシート状材料、より好みしくはディスク状)を使用するある方法を開示しており、その中では粒子は1つの組成または組成物の混合物である。その方法は試料を含む液体を本発明の方法に従う、2~10枚またはそれ以上のディスクを通過させ、次いで、溶出液、流出液および吸引した試料を含む物品の内の少なくとも1つを回収することから成る。

抽出シートとして本発明の液体を使用することは、以下のように質的な有用性を示す：

(1) ガンマ線および電子線(e-ビーム)を含む高エネルギー放射線はフィブリ化したポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ウェブに対してより優れたものである。

(2) ウェブがPTFEウェブより高い引張強度を有し(少なくとも50%、好みしくは少なくとも100%高い)、PTFEウェブより優れた引張抵抗を有する；

(3) ポリマー粒子が複合物品の親水性および疏水性の側面を液体によって物品の湿润を促進するように選択されることが可能；

(4) 空口、回収率およびその属性によって化合物を回収する能力を拡大する方法として、同一組成および異なる組成の両者の組成シートの有利な用法が存在する；

(5) 1枚のディスクは、固なった粒子の混合物およびまたは固なったポリマーウェブの混合物を有することができ、そのディスクは粒子および/またはウェブの両者の有用性のいくつかを有する；

610号に開示されている。

発明の要旨

- a) 不凹凸巻状ポリマー・ウェブ、および
- b) そのウェブ内に保持された吸引剤粒子

から成る粒子充填、多孔性、凹巻状、少なくとも圧縮または膨脹した物品であって、その粒子充填凹巻状物品が少なくとも2秒間のガーレイ時間(Gurley time)を有し、かつ分離技術に有用であることを特徴とする物品を与える。

好みしくは、吸引剤粒子は非活性である。

多孔性で液体充填が可能である本発明の物品は、圧縮したまたは膨脅した不凹巻状ウェブを含有し、それはポリアミド、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリウレタンおよびポリハロゲン化ビニルから成る群から選択されることが望ましい。好みしくは、ポリハロゲン化ビニルは75wt%以下のフッ素を含有し、より好みしくは、65wt%以下のフッ素を含有する。その物品は、分離技術、特に抽出、精製、または水、排水および空気を含む液体からの可溶性または不溶性の有機または無機材料の除去に有用である。そのウェブは、熱可塑性の、冷感押出した、圧縮した(例えば、カレンダー加工した、板的にプレスした等)または膨脅した凹巻状ウェブを含有することができ、または空気を含む、不燃の、板的にプレスした凹巻状ウェブであり得る。

その他の構成として、本発明は分離技術に用いる新規な位置ねね(stacked)物品を与える。

さらに別の構成として、本発明は以下のa)、b)、c)およびd)の工程から成る本発明の物品を回収する抽出プロセスを与える：

- a) プロー等小凹巻状ポリマー・ウェブを与える工程、
- b) そのウェブの空口に対する0~95wt%、好みしくは5~95wt%、より好みしくは50~95wt%、最も好みしくは80~90wt%の吸引剤粒子をウェブに導入する工程、
- c) そのウェブの一端、好みしくは全部を、20~220°C、好みしくは40~150°C、より好みしくは75~125°Cの温度で、0~620kPa(0~90psi)、好みしくは200~550

(6) 製造における節約が無溶剤、一段階型造りおよび低価格出発材料の使用により達成できる；

(7) 製造において溶剤ベースの方法を減ずることは、斑点面では望ましい。

本明細書中において：

「ハロゲン化物(halide)」はフッ素化物、塩化物、臭素化物およびヨウ素化物を意味する；

「極性(polar)」は親水性および水溶性の少なくとも一方を意味する；

「マトリックス(matrix)」または「ウェブ(web)」は既存、好みしくは微小な繊維網の結合した織物の組み合った状態を意味する；

「疏水性粒子(hydrophobic particle)」は低表面活性の、即ち0.1~0.5の接触角の表面活性を有する粒子を意味する；

「親水性(hydrophilic)」は高表面活性(即ち0.5以上)を有する水溶性を意味する。

「セラミック(ceramic)」は加熱によって固結する非金属の無機材料を意味する；

「直相システム(direct phase system)」はより活性の弱い移動層を有する、より活性の強い固定相を意味する；

「逆相システム(reverse phase system)」はより活性の強い移動層を有する、より活性の弱い固定相を意味する；

「非膨脹性粒子(non-swelling particulate)」は0.5以下、好みしくは0.1以下、最も好みしくは0.01以下の体積変化を有する粒子を意味し、ここで体積変化=(V₀-V)/V₀であり、V₀は正四面時の粒子体積およびVは乾燥状態の粒子体積を示す；

「粒子(particles)」または「粒子(particulate)」は、既で定義する粒子に加えて、直径1~2000μm、直径に対する長さの比が20~1の吸着性粒子を意味する；

「自己支持性(self-support)」はその物品には架橋のバッキング支持体が必要ないことを意味する；および

「粒子(particles)」または「粒子(particulate)」は、直径1~200μmの形成品

を意味する；これには、既で定義したように吸引性粒子、例えば粒体、ビーズまたは粉末に加えて、直径に対する長さの比が20~1の凹巻を含む；

「吸引性(sorbent)」または「吸着性(sorptive)」または「吸引(sorption)」は吸着または吸引のどちらかによって、吸着および保持する能力をもつことを意味する；

「特性改良剤(property modifier)」は、吸引性抽出プロセスに関与せず、複合物品の親水性のような物性を変化させるよう強く初期粒子を意味する；

「融着(fusing)」は、液体を通過させるに充分な活性を保持している間に部分的な燃焼間接熱を促進するために予熱浴槽状態に説明することを意味する；

「圧縮(compressing)」は、その気孔容積を減少させることによって物品の厚さを減少することを意味する；および

「ガーレイ時間(Gurley time)」は、空気50ccが、124mm(4.88in.)水圧で約645ms(1sec)の円形凹断面を有するウェブ試料を通過するのに少なくとも2秒間を有するデシソーメーター数(即ち流れ過渡時間(flow-through time))を意味する。パラツキのない測定のために約23~24°C(74~75°F)の温度および50%の相対湿度が保持されている。その「ガーレイ」デシソーメーターまたは流れ過渡時間は、商品名「4110型」デシソーメーター(ニューヨーク州トロイ(Troy)のE.I.L.E.ガーレイ(Gurley)による)で市販されているタイプのデシソーメーターを用いて測定するものとする。またその結果はガーレイ-テレディーン(Gurley-Telodine)透光計(カタログ番号4134/4135)を用いて校正および動作する。「ガーレイ」デシソーメーター時間は、ジョージア州アトランタのバルブおよび低工芸技術協会の底の空気抵抗を測定する標準試験と同様の方法、TAPPI公式試験方法(Official Test Method)T 460 oo-83(この記載をここに印入)で測定された。ガーレイ時間は粒子充填ウェブの気孔容積と逆比例の関係にある。

ガーレイ時間は粒子充填ウェブの平均孔径とも逆比例の関係にある。本発明は、吸引性粒子が分散している多孔性ポリマー物品をプレスまたは膨脹することによって、極小のダストティング効果を示す改質された製品が得られることを示す。またその製品は水または油のような液体から初成物質または汚染物質の定量的単位に

有用である。

本発明により示されたことで、従来の技術によっては提示されなかったものは、高収率効率を有するクロマトグラフィーグレードの粒子を含有する圧縮または駆逐された粒子充填不透ウェブ（好みしくはブロー微小凹凸）を含むプロセスおよび固体抽出用物品である。その物品は、駆逐された多孔度を有し、一般に分離技術の分野で有用で、特に油墨、顔料、水溶性有機または無機材料を、水、醇水、油および空気や生物学的液体のような他の液体からの除去に有用である。本発明の好みしい特徴の詳細な説明

1つの特徴として、本発明の凹縫状物品は微小凹凸を含有する。その微小凹凸はそこに分散した収容性粒子を有する熱可塑性の、メルトブローした、および、プレスおよび駆逐のどちらか一方を行った、不透ポリマー材料を提供する。好みしくはブロー微小凹凸ウェブはポリプロピレンであり、それは以下に記載したようにして製造される。微小凹凸ウェブは $10\mu\text{m}$ 以下の平均凹縫直径を有することができる。

その他の特徴として、大きな直径の凹縫（即ち、平均で $10\sim100\mu\text{m}$ ）を有するウェブを本発明を実施するために使用してもよい。そのウェブは最小凹縫物品より大きな流路を有する物品を与える。その不透ウェブは、当該者に既知の方法によって製造されることができる不透ウェブとなることができる。（例えば、米国特許第3,338,982号、同3,509,009号および同3,528,129号参照。）不透ウェブは例えば、アモコ社(AMOCO Inc.)から市販されている。加えて、ステーブルファイバー(staple fibers)から製造された不透ウェブは当該者に既知のカード(carding)またはエアーレイド(air-laid)装置（例えば、ニューヨーク州イーストロchesterスター(East Rochester)のキューラー社(Curlator Corp.)製Rando-Rubber™, 12BS型）によって形成できる。不透ウェブまたはエアーレイドウェブは粒子充填および後述のものと同様の温度および圧力下でプレスされることがある。そこではメルトブローウェブが層の結合を行うことができ、そしてある場合には粒子が不透性となることができる。別の変形として、2成分凹縫、例えばポリエスチル芯を覆うポリエチレン網の使用がある。そこでは、より低融点のポリ

エチレンが溶融し、そして粒子の活動を損なうことなく凹縫および粒子を接着する。

好みしくは最も凹縫物品であり、その密度均一および間隔の多孔度は少のために圧縮された本発明の粒子充填凹縫状物品は、30~70vol%、好みしくは40~60vol%の範囲の凹縫および粒子、および70~30vol%、好みしくは60~40vol%の空気を含有する。一方に、プレスしたシート状物品は少なくとも20%、好みしくは40%、より好みしくは50%、最も好みしくは75%、プレスしない物品に比較して厚さが減少する。

凹縫状物品のガーレイ時間は少なくとも2秒間、好みしくは4~220秒の範囲である。これに対して、ポリプロピレン凹縫状カーボン充填の粉塵およびミスト用マスク3M 9913™（ミネソタ州セントポールの3M製）は0.2秒以下のガーレイ数を有する。

本発明の物品の微小凹凸は、0~10μm、好みしくは2~10μm、より好みしくは3~5μmの範囲の平均凹縫直径を有してもよい。その物品は0.1~10μm、好みしくは0.5~5μmの範囲の平均孔径を有する気孔を有する。

凹縫直径が微小凹凸より大きい本発明の凹縫状物品は10~100μm、好みしくは10~50μmの範囲の平均凹縫直径を有してもよい。平均孔径は5.0~50μmの範囲であってもよい。

ブロー凹縫状ウェブは凹縫の絶縁な絡み合いによって特徴付けられ、それによって、物品に導電性および熱度が与えられ、ウェブに粒子状材料を含有および保持させる。その凹縫は不連続であると報告されているが、ブロー凹縫のアスペクト比（直徑に対する長さの比）は通常大に近づく。その凹縫は、一般に凹縫の幅から1つの完全な凹縫を除去することが不可能なほど、また最初から最後まで1つの凹縫の痕跡をたどることが不可能なほど充分に長く、絡み合っている。本発明は空気流中に分散されるどのような粒度の固体粒子を吸着込にも有用である（ここで使用される「固体(solid)」粒子は少なくとも外殻が、液体または気体と区別して、固体である粒子を言う）。粒子の広い多孔性により3次元マトリックス配列内に其用性をもつことを可能とし、その場合その粒子が、粒子が通過す

る媒体または成分と、相互に作用する（例えば、化学的または物理的に反応したり、物理的に接触または改質したり、改質されたりする）ことができる。混合物中またはその物品の異なる層の中のどちらにも、1粒以上の粒子が混合した状態または物品の異なる層に配合する状態で本発明のある組の物品に使用される。粒子を含むまたは精製のために使用する空気潤滑装置は、本発明のシート製品の1つの実用例を構成する。混合または潤滑装置の用法での典型的な粒子は活性炭、アルミナ、炭酸水素ナトリウムおよび銀粒子（それらは吸引、化学反応およびアマルガム化によって液体からある成分を除去することができる）；または、ホバカライト(hopcalite)のような粒子状触媒（それらは酸性ガスを無害な形に転化することを促進し、危険性成分を除去する）を含有する。

粒子状材料は球状、規則的形状または不規則的形状であってもよい。本発明中で有用であることが明らかとなった粒子状材料は5~約800μmまたはそれ以上、好みしくは40~200μmの範囲の見掛け寸法を有する。いくつかの場合、広い範囲にある2種またはそれ以上の粒子サイズ範囲の粒子状材料を使用することが有利であることが明らかとなった。

いくつかの場合、より小さな粒子に比較してより大きな粒子は、その混合物品のウェブ内への粒子の保持または固定(entrapment)がよりよく行われる。

本発明の好みしい製品では、固体粒子を凹縫状物品の合計固体含有量の少なくとも約20wt%、より好みしくは少なくとも約50wt%、最も好みしくは少なくとも約95wt%含有する。

本発明内で有用な吸引性粒子状材料（1種の材料または材料の併用であることができる）は有機液体または水性液体中で非吸着性または吸着性、かつ、実質上水または液体中で不溶性である。1.0g以下の粒子を100gの水または有機液体または溶媒液に溶解させ、粒子を20°Cで混合する。吸引性粒子状材料は以下のものであることができる：

1)カーボンまたはポリマーまたはコポリマーであってよい有機化合物で、好みしくはスチレン/ジビニルベンゼン(90/10~99/1)のコポリマーおよびそれらの誘導体、ポリメタクリレートエステルまたは誘導したアズラクトン(azlactone)ポリ

マーまたはコポリマーの誘導体、それは米国特許第4,871,824号、1989年4月10日出願のU.S.S. N. 07/315,835に開示されており、この記載をここに抄入する：

2)有機物で被覆した無機酸化物、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア（米国特許第5,015,373号参照）、および有機酸（例えばポリブタジエニルまたはC₁またはC₁-ヒドロカルビル）と吸引または結合する他のセラミックとなる事ができる粒子（好みしく有機物被覆した無機粒子は、オクタデシルエチル共有結合したシリカである）；または

3)結合していない被覆していない無機物であってよい。好みしい粒子状材料は、シリカ、アルミナおよびジルコニアであり、シリカを使用することが特に好みしい。それは、その表面の弱い疎水性および半極性性被覆との結合が容易であること、およびそれが市販されているからである。

シリカはアルドリッヂ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.)（ワイオミング州・ルウォーカー）から市販されている。ジルコニアはE. Tech Corporation（ニューハンプシャー州ボウ(Bow)）から市販されている。他の無機酸化物はアルドリッヂ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.)から市販されている。

本発明の目的に対する他の適した粒子は、不溶性、非吸着性材料で被覆され得るいかなる粒子、または不溶性、非吸着性材料の被覆を与えるように誘導される表面（外面および/または内面）を含む。これら被覆の根柢は、特定の官能性および物理的特性を付与して化学的の反応および反応を行うことである。これらには界面をベースとした分離、例えば吸引、イオン交換、キレート化、立体辨識、キラル化、親和力等を含む。その被覆に好みしい支持体は無機酸化物粒子、最も好みしくはシリカ粒子が挙げられる。不溶性、非吸着性材料は一般に単分子膜～約300μmの範囲の厚さをもつ。そのような被覆された表面をもつ粒子は当該者に既知であり、例えばスナイダー(Snyder)およびカーランド(Kirkland)の「イントロダクション・トゥ・モグーン・リキッド・クロマトグラフィー(Introduction to Modern Liquid Chromatography)」2d版、ジョン・ワiley・アンド・サンズ社(John Wiley & Sons, Inc.) (1978) およびB. フィッジ(Pigge)等の「ジャーナル・オブ・クロマトグラフィー(Journal of Chromatography)」351(1988)393

特表平6-511193 (5)

-408を含鋼、および改質したシリカ粒子、シアノ、シクロヘキシル、C₆(オクチル)およびC₁₂(オクタデシル)基を含む有機官能基と共有結合したシリカ粒子を包含する。その被膜はポリマーの現状構造によって機械的に被覆されることができ、または、その被膜はその粒子表面に共有結合した官能基であることができる。多くの被覆された粒子が市販されている（例えば、イリノイ州ディアフィールド(Doverfield)のオールテック社(Alltech)製のC₁₂結合相シリカ）。

前記の通り、シリカのような無機粒子に被覆されることができる被膜は、不活性、非酸性ポリマー（例えば、塗装性シリコーン、ポリブタジエン等）の用い、樹脂的被膜、または、共有結合した有機官能基のどちらかとなることができる。後者には、例えば分子錠長の異なる（例えば、C₁、C₆、C₁₂およびC₁₈）脂肪族基および脂肪族芳香族基（アミン、ニトリル、水酸基、キラルおよびその被膜の性質を変える他の官能基）を含む。この場合、シリカまたは他の支持体粒子は主に有機被膜のキャリアーとして働き、そして粒子は非酸性となる。その被膜の化学組成物を変えることにより、分子分離および活性の選択性が与えられる。

不活性粒子技術はフロースルーまたは底面に有用であり、その方法において、本発明の複合物品は高分解カラムクロマトグラフィーによる過剰分析用のある材料の予知吸着および単離に使用される。当該者は既知のこの方法では、溶媒および試料流れはシート面に対して90°の角度で導入される。これは通常の配置であり、そして分離路長さはそのシートの厚みと等しい。その分離路長さは、別の刃（好みくは2~10）を収容することによって増加し得る。またその刃は、カレンダー加工操作により特定の厚さに削除されるので、同一のまたは異なる組成物があるそれぞれの刃は緊密には結合していない。この方法は1段または多段の吸引-脱離分離に効果的である。この方法は至ましい化学的および物理的反応を行う反応性粒子を使用するのに有用である。その物品は、より均一化および均一な形で回収される事ができる反応性粒子と関係のあるものの成分を強く吸引する。イオン交換、キレート化、酸化/還元反応、立体抑制、触媒等に粒子を適用することによって、反応性膜も形成する事ができる。

本発明の複合クロマトグラフィー用物品はいかなる至ましいサイズおよび形状

のよい吸引性粒子から成るとときに特に有用である。ここで使用される吸引性粒子は、少なくとも一時にそのウェブを通過する試料を吸引するに充分な表面積を有する。ある意図として、その粒子は試料を吸引および結合するが、他の颗粒では、その粒子は一時的にだけ、即ち試料中の化学反応に影響を与えるだけ長く試料に吸引する。高活性吸引性粒子は吸引試料が蒸気である場合にそのような作用を示す。

好適な高活性吸引性粒子の例として、アルミナ、ホブカライトおよび多孔性ポリマー吸引剤が挙げられる。至ましい高活性吸引性粒子としては活性炭素がある。化学試薬、例えば次酸カルシウムまたは触媒（酵素剤を含む）を高活性吸引性粒子と共に含有させて吸引蒸気を化学的に変化または分解をしてもよい。

本発明の複合フィルムの更なる改良または改質のために、純粒子および主な粒子材料の20wt%までの補助剤をその粒子混合物に必要に応じて加えてよい。例えば、改質剤粒子はクロマトグラフィー用不活性材料を含有することができ、その材料としては例えば特性改質剤および加工助剤として既に低表面積ガラスビーズがある。活性粒子のレベルを認ること、または、液体性または疏水性を増すこととは至ましいことである。白色粒子または藍色粒子は少且（好みくは、粒子の10wt%以下）加えることができ、分離されるべき試料成分を可視とするのを助成する。

その成分バンドのpHまたは酸値を示す化学的に活性な粒子は該当の用途に対して有用であることができる。

本発明の物品は3段階で調整することを特徴とできる。

第1段階として、米国特許第3,971,373号に記載するように、溶融メルトプローポリマー凹縫の流れを形成するような方法で溶融ポリマー材料を押出することを包含する（米国特許の方法をここに抄入する）。

第2の段階であるが最も好みしい段階として、米国特許第3,971,373号の方法（この方法の記載をここに抄入する）に開示されたように、粒子を最小凹縫を近く流れ内に供給し、これら凹縫と混合した状態になることにより、絡み合ったメルトプローポリマー有機ポリマー最小凹縫のウェブとその中に均一に分散し絡み合ったによ

をもつことができる。好みくは、その物品はシート状であることができ、例えば、ディスクまたはストリップの形状であってもよい。ポリマーの現状構造または粒子表面で官能分子と共有結合することによって凧られた非常に細い（单分子層）材料またはより厚い材料を用いて、非酸性粒子を被覆することにより、クロマトグラフィーの分辨率および分離効率の両者の最適化が可能となる。

本発明は、固体層抽出(SPE)ディスク/シート技術材料としても既知の放-固抽出媒体の発見、および、ある汚染物質のような有機および無機化合物を、有機物および水性液および気体から除去するのに効果的な方法、を開示している。固体層抽出は、被覆していない固体粒子（例えば固体ポリマー材料、シリカ、アルミナ、ジルコニアおよびそれに類似するもの）および、不活性ポリマー相または共有結合した有機相を使用して被覆したこれら粒子のいくつかが使用されて、目的を目的として液体または気体から、有機および無機化合物を好みしく吸引する。この方に記載された代表的化合物は、フタル酸、染料類、アミン類およびニトロエート類であり、それらは水に関する知覚汚染物質となり得る。これら化合物のいくつかは被-液抽出(LLB)によって各層に水から抽出される。この方法はEPA法(EPA Method)607.508等に従って行われる（オハイオ州シンシナティのエンバイアロンメンタル・モニタリング・システムズ・ラボラトリー(Environmental Monitoring Systems Laboratory)、オフィス・オブ・リサーチ・アンド・デベロップメント(Office of Research and Development)、U.S.エンバイアロンメンタル・プロテクション・エージェンシー(U.S. Environmental Protection Agency)の刊行物、「メソッド・フォー・ザ・テクニカル・オブ・オーガニック・コンパウンド・イン・ドリンク・ウォーター(Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water)」、EPA-600/4-88/030、1988年12月を参照）。LLB法を、SPE材料および方法間に置き換えて、抽出溶媒の使用量、抽出時間および環境的危険を減少させることは非常に至ましい。

本発明の複合物品は、実質的に時間およびコストを縮減する簡便な方法がないことを克服する手段としてカラム粒子および技術の混成した方法を示す。

本発明は蒸気および液体から有機および無機材料を吸引するための非常に効率

で物理的に保持された粒子の3次元アレイとから成る自己支持堅固性のある可逆性多孔性物品を示す。

1つの概念として、最小凹縫粒子充填ウェブを含有する25.4cm(10in.)幅の最小凹縫マトリックスをウェンテ、バンA.(Wente,Van A.)の「スーパーファイン・サーモプラスチック・ファイバーズ(Superfine Thermoplastic Fibers)」インダストリアル・エンジニアリング・ケミストリー(Industrial Engineering Chemistry)248卷、1342-1346ページおよびウェンテ、バンA.(Wente,Van A.)等の「マニュファクチャ-ア・オブ・スーパーファイン・オーガニック・ファイバーズ(Manufacture of Superfine Organic Fibers)」、1954年5月25日刊行のネイバール・リサーチ・ラボラトリーズ(Naval Research Laboratories)レポートNo.4364に記載されるようになつてもよい。

特に、粒子充填は最小凹縫ウェブは、最小凹縫流れによる粒子の抵抗的固定によって留められ、その場合、粒子はその凹縫によって絡み合いおよび/またはその凹縫と結合し得る。以下に列挙した実験例では、粒子の最小凹縫流れへの退出が、粒子を1.9cm(3/4in.)の排出装置のついた口部気流吸引装置に導入し、口部気流によって粒子を分配し、次いで粒子を粒子充填出口に導め、粒子を最小凹縫流れに混合することにより、歯縫と絡み合ったまたは結合したどちらかの状態になる。次に粒子充填は最小凹縫流れをウェブ形成のために用ひる。

引気流は、10°のコーン角度(θ)の空力型吸引装置を逆って流れる5hpの吸引機によって形成される。吸引装置を逆流する空気容積流れ速度は可変であり、60ft³/min(SCFM)で動作される。その排出装置は粒子を吸引空気流に400g/minの速度で排出吸引空気容積流れ速度15SCFM以下を有して供給する。

最小凹縫流れのポリマー漏材の流れは可変であり、前述の表1-22では16g/min以上で動作された。実験例中の最小凹縫はノルトブロー級最小凹縫であり、それは即ちの可逆性ポリマー材料から形成されてもよい。その材料は、それに限定されないが、ポリウレタン；ポリオレフィン、例えばポリプロピレンおよびポリプロピレン；ポリエチレン、例えばポリエチレンレフタート；およびポリアミド、例えばナイロン6およびナイロン66がむげられる。その最小凹縫の平均凹

特表平6-511193 (B)

粒度は約10μm以下であった。

その粒径粒子はウェブ内で絡み合った状態になり、一般にダスティング(dusting)（即ち、粒子がウェブ外に落ちること）に対して耐性をもつ。特に、その物品がある高温でプレスされ、または熔融された時、粒子はウェブに接着することができる。

粒子充填微小粒維ウェブは粗々の基本直徑で収集され、ヒートシールされ、他の耐可塑性不織布を用いておよび用いずに加熱圧延され、必要に応じて他の耐可塑性不織布を用いておよび用いずに音波シール(sonically sealed)されてもよい。

以下の実施例に用いる粒子は、特に記載した場合を除いて、平均直徑57μmおよび全粒子の90%が85μm以下の平均直徑をもつという直徑分布をもつシリカ、および平均直徑320μmおよび全粒子の90%が537μm以下の平均直徑をもつという直徑分布をもつシリカである。すべての粒子はマイクロトラック(Microtrac)FRA™粒子分析機(ベンシルバニア州ノースウェラー(North Waller)のリーズ・アンド・ノースラップ(Leeds and Northrup))によって測定し、それは平均粒子直徑を基準とした体積を与える。粒子の選択はシリカに固定されず、前記のそのプロセスの説明は10~840μmの平均直徑を有する粒子について行った。

第3段階として、前記製品は適切な温度および圧力で、圧縮または熱着され(例えば、カレンダー加工、加熱または加圧の内の少なくとも1種によって)、取り扱いの簡単なシート材料を形成することができる。その材料は0.10~10.0mm、好みしくは0.20~6.5mm、最も好みしくは0.5~2.5mmの範囲の厚さを有する。

他の機能として、プローブ充填ウェブを金型内で加熱し、自己支持型成形物品を得る。その物品は、絡み合ったメルトプローブ充填ポリマー微小粒維のウェブおよびウェブ内に均一に分散および物理的に保持された粒子の3次元アレイから成り、その物品は0.2~10μmの範囲の平均孔径を有する。

更に他の機能として、例えば不織布またはエアーレイドのウェブは市販品を使用するかまたは粒子を添加する前に別々に製造する場合、粒子をウェブに散在させ、そのウェブに粒子が結合するようそのウェブを振打または操作してもよい。過剰の粒子は除去する。その製造中にウェブに直接粒子を添加することは、本発明の

範囲内にあるものとして理解される。その物品の絶対量の少なくとも20wt%、好みしくは少なくとも50wt%、より好みしくは少なくとも80wt%の粒子の充填は、本発明の目的に対して有用である。粒子充填ウェブの層は組立ねることができ、10、20またはそれ以上の粒子充填ウェブの層を組成することができる。加熱(例えば20~220°C)および加圧(例えば0~620kPa)により、1~10秒、好みしくは1~6秒の範囲の各プレス時間で多段階の層をプレスし、それから得られたプレスした物品を20~25°Cまで冷却し、少なくとも2秒、好みしくは少なくとも4秒のガーレイ時間を有する圧縮した粒子充填ウェブを得る。物品厚さは、本発明の微小粒維物品に対して前記のように与えられた範囲内となる。

本発明はフロースルーまたは直通法での液体または空気から無機および有機基材の抽出に有用である。本発明は、環境汚染物質に対する水試料の試験のような分析スケールに用いられることがある。本発明はまた、液体または気体からの汚染物または試料の表面的除去のような大きなスケールにも用いられる。

使用後、その物品は収容剤から収容した材料を除去できる液体を使用して、収容した汚染物質をその物品から簡単に溶離する事によってリサイクルすることができる。加熱または超臨界(supercritical)液体抽出も用いられることがある。

複合物材は広く様々な分離に実用的であり、その場合粒子材料の選択によって以下のような分離の用意、即ちサイズ制限過濾または立体排除；特殊化合物の単一段階または多段階の収容一説離分離；化学的または生化学的反応を行う反応性粒子の非流動化；カチオンおよびアニオンのイオン交換活性；材料の相転；不活性および強弱流れ法におけるクロマトグラフィー一分離および分析；酸性水逆相および直相クロマトグラフィー等に有用である。これらの工程は当該者に公知である。

本発明の目的および有用性は後述の実施例によって説明されている。しかし、これら実施例に列挙されている特定の材料および特定の段並びに他の条件および詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。

後述の実施例1~22によってメルトプローブ充填シート状物品を示している。またその物品は注記したもの以外はウェンチ、バンル(Wente, Van L.)の「スーパ

ーファイン・サーモプラスチック・ファイバーズ(Superfine Thermoplastic Fiber's)」インダストリアル・エンジニアリング・ケミストリー(Industrial Engineering Chemistry)48巻、1342~1346ページおよびウェンチ、バンル(Wente, Van L.)等の「マニュファクチャーリング・オブ・スーパーファイン・オーガニック・ファイバーズ(Manufacture of Superfine Organic Fibers)」、1954年5月25日刊行のネイバーレル・リサーチ・ラボラトリーズ(Naval Research Laboratories)レポートNo. 4364に記載されたようにして開発した。その微小粒維は10μm以下の平均粒維直徑を有し、多孔性スクリーン収容袋に載めた。そのウェブは粒子充填前には40g/m²の孔径を有した。メルトプローブ充填粒維に粒子充填することは米国特許第3,971,373号に開示されている。他に記述しない限り、すべてのカレンダー加工は基底方向(ダウン・ウェブ(down-web))に行った。

実施例1

プローブ充填シート状物品を、Exxon型3495GT™ポリプロピレン(テキサス州ベイタウン(Baytown)のエクソン(Exxon)社)を使用して、前記の参考文献に記載の通常のメルトプローブ収容袋を用いて製造した。この実施例中の粒子は体積ベースの平均直徑が57μmのC₁₂の結合したシリカ(メリーランド州バルチモア(Baltimore)のW.R.グレース社(W.R. Grace Company)製)であった。粒子充填微小粒維物品は充填率83.6wt%で250g/m²の質量、約0.7mmの厚さを有した。この粒子充填微小粒維物品をそれから132°C(270°F)で加熱カレンダー加工し、そのウェブ厚さを0.3mmまで減少した。その物品は38秒のガーレイ時間を有した。他の物品もつくることができ、それらは、ウェブがポリエチレンまたはポリ塩化ビニルであって、他の粒子がFlorisil™酸化物粒子(Ca、MgおよびSiの酸化物)(ニューヨーク州フィリップスバーグ(Phillipsburg)のJ.T.ベイカー(Baker)社)であってもよい。

すべての実施例における透気性試験を、テンソーメーター(商品番号4110 NY 5826型、米国ニューヨーク州トロイ(Troy)のT & L E.ガーレイ(Gurley)社により製造)を用いて行った。ガーレイ時間および液体流量は平均孔径の一次関数である。

その試験では、加圧下で50cm³の空気が微小粒維粒子充填物品を通過する時間(秒単位)を測定した(ガーレイ時間とも呼ばれる)。この時間がより長くなると、

ウェブの透気性が低下し、直観的には空気の通過する気孔が直観的により小さくなかった。所定の温度でカレンダーロールの圧力値をより高くすると、空気体積流れの時間は長くなったり、ウェブの多孔度および透気性は低下した。121°Cでカレンダーロール圧力(kPa)に対する50cm³の空気がウェブを通過する時間のグラフの傾きは16~388であった(単位はsec/(50cc/kPa))。

後述の第1表に報告したデータから、即ち121°C(250°F)でカレンダー加工する時の微小粒維粒子充填物品の周囲に対する時間およびカレンダーロールの圧力を記載したデータから、カレンダーロールの圧力の増加に伴いガーレイ時間が増加することが明らかとなった。

第1表

カレンダーロール 圧力(kPa)	ガーレイ時間 の範囲(sec)
0(比較)	0<t<1
138	2.2<t<54.4
276	4.4<t<107.8
413	6.6<t<161.2
550	8.8<t<214.6

前記のようにして作成した粒子充填微小粒維ウェブの4種の試験を温度21°C、38°C、93°Cおよび121°C、圧力550kPa(80psi)、移動速度3.6m/minで机用の2本ロールSterlco™(ワイオミング州ミルウォーキー(Wisconsin)のスタークリング社(sterling Co., Inc.))を用いて(温度制御カレンダーロールは長さ36cm、直徑18cm)又は加熱カレンダー加工し、ウェブの厚さを約0.5mmに減少した。34~3Dと分離した得られた物品を、カレンダー温度およびガーレイ時間と共に後述の第2表に示した。試験3A~3Dからカットした47mmディスクの焼却時間と燃耗回収率データも第2表に示した。

そのディスクをEupore™抽出ディスク(Extraction Disk) (ハーゲン(Hargen)等のアナリティカ・チミカル・アクタ(Analytics Chemic Acta)236(1990)157~164

特表平6-511193 (7)

参照)と同様の方法で評価した。即ち、そのディスクを標準47mm実験通過装置(ミリポア(Millipore)型、マサチューセッツ州ベッドフォード(Bedford)のミリポア(Millipore)社製)に置き、数mlメタノールで予備湿潤させ、数mlの水で洗浄し、メタノールを加えてからディスク表面が乾燥しないように注意しながら、0.5%メタノールを含む試薬グレードの水1リットルおよび100g/リットルのディスパーズ・レッド1(Dispersa Red 1)(アルドリッヂ・ケミカル(Aldrich Chemical)社)を減圧下でそのディスクを通してさせた。

1リットル当たりの水がディスクを通過する流れ時間(min/リットル)を後記の第2表に示し、ガーレイ数およびカレンダー温度が正比例することを示した。

1リットルの染料添加した水を通過した後、その染料を2回の5mlメタノールを用いて、ディスクから溶離した。溶離剤を組み合わせ、分光光度計を用いた色の濃度を480nmで読み取った。この濃度は容積測定によってディスクからの100%回収により得られる濃度に因出した標準染料溶液の濃度と比較した。そのデータを後述の第2表に示した。

第2表

カレンダー温度に対する流れ時間およびガーレイ数

試料番号	流れ時間 (min/l)	ガーレイ 時間(秒)	カレンダー 温度(°C)	回収率(%) (ディス パーズ・レッド1)
3A	1.5	2	21	81
3B	1.4	4	38	98
3C	3.7	6	93	104
3D	9.7	33	121	102
3E ^{††} (比較)	5.3	40	—	98
3F ^{††} (比較)	<0.2			

* 集液分析用Empore™ディスク、カタログ番号1214-5004

(カリフォルニア州ハーバー・シティー(Harbor City)のバリアン・サンプル・プリパレーション・プロダクツ(Varian Sample Preparation Products))

†† 商品名3M 9913(ミネソタ州セントポール(St. Paul)の3M)のポリプロピレンフェイスマスク

第2表のデータにより、本発明の物品は(フィブリル化ポリチトラフルオロエチレンの非充填粒子充填ウェブの制御された多孔度を有するより高価な技術の現在の固体相溶出器である)Emporeディスクと同様のガーレイ時間および回収率を有することが明らかとなり、それらはポリプロピレン粒子充填フェイスマスクよりも非常に大きなガーレイ時間を示すことが明らかとなった。

実施例2

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例1記載の方法で、ハイモント(Bisont)社(ルイジアナ州バトンルージュ(Baton Rouge))製のポリプロピレン樹脂PF442™を使用して製造した。充填した粒子はクロマトグラフィーグレードのシリカ、グレード(Grade)633であり、それは57μmの平均直徑を有し、メリーランド州バルチモア(Baltimore)のT.R.グレース・カンパニー(Grace Company)から市販されている。その粒子充填微小繊維ウェブは充填率83wt%で235g/m²の重量となり、約0.7mmの厚さとなった。次いで、この粒子充填微小繊維物品を前述のように132°Cで加熱カレンダー加工し、そのウェブの厚さを0.5mmに減少した。その物品はガーレイ時間36秒となった。比引張強度(力(g)を物品の重量(g/m²)で割ったもの)はInstron™試験装置(イリノイ州パークリッジ(Park Ridge))を用いて、6%伸びで測定し23.4となった。比較として、試料3EのEmpore™抽出ディスクの比引張強度は100%伸びで10.4であった。これらデータにより、PTFE物品と比較して本発明の物品の引張強度が改良されていることが明らかとなった。

実施例3

粒子充填微小繊維物品を実施例2記載の方法で、充填率87wt%で製造し、前述のように132°Cでカレンダー加工した。その物品はガーレイ時間56秒となった。この物品の比引張強度は、6%伸びで測定し23.4となった。

実施例4

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率84wt%で製造し、前述のように121°Cでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は104秒となった。

実施例5

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例6記載の方法で、充填率90wt%で製造し、実施例8のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は102秒となった。

実施例6

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率80wt%で製造し、次いで、実施例1のように132°Cでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は31秒となった。

実施例7

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率87wt%で製造し、実施例1のように132°Cで装置方向に2回カレンダー加工し、次いで132°Cおよび550kPaで、汎用2本ロールSterlco温度制御カレンダー(ロール長さ36cm、直徑18cm)を用いて約3.6m/minでウェブと直角方向(横方向)に2回カレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は56秒となった。

実施例8

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例2記載の方法で、充填率84wt%で製造し、実施例5のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は104秒となった。

実施例9

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例6記載の方法で、充填率84wt%で製造し、実施例6のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は81秒となった。

実施例10

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例4記載の方法で、充填率80wt%で製造し、実施例5のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は44秒となった。

実施例11

実施例12

ブロー微小繊維シート状物品を実施例1のように製造し、実施例2のように充填率73wt%で粒子充填し、分離する試料を実施例1のように21、38および93°Cでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間はそれぞれ32、77および214秒となつた。

実施例13

粒子充填微小繊維シート状物品を実施例12記載の方法で、充填率53wt%で製造し、121°Cおよび550kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は104秒となった。

実施例14(比較)

ブロード小繊維ウェブを実施例1のように製造し、RPM-Cヤシ脱活性炭(30×140メッシュ)(ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh)のカルゴン・カーボン・コーポレーション(Celgon Carbon Corporation))を充填率82wt%で粒子充填し、分離する試料を70kPa以外は実施例1のように、21、38および93°Cでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間はそれぞれ0.2、0.4および0.6秒となつた。合格分離物品を得るために更に加圧および融着を行う必要があるだろう。

実施例15

微小繊維シート状物品を(オハイオ州クリーブランド(Cleveland)の)B.F.グッドリッチ・コーポレーション(Goodrich Corporation)58215™型ポリウレタン樹脂(実施例1に開示したものと同様の繊維直徑および重量を有する)から実施例1のように製造し、多孔性スクリーン収集装置に収集させた。充填した粒子は実施例1記載のT.R.グレース・カンパニー(Grace Company)のシリカであった。その粒子充填微小繊維物品は充填率78wt%とした。この粒子充填微小繊維物品を21、38および93°Cの温度および220kPaで加熱カレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は5秒となつた。

特表平6-511193 (B)

実施例16

プローナ小凹維シート状物品を実施例15のように製造し、40μmのアルミナ(フランスのローヌ・ポーレンク(Rhone-Poulenc))を充填率80wt%で粒子充填し、実施例15のようにカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は4秒となった。

実施例17

ウェブが(ニュージャージ州モーリスタウン(Morristown)の)アライド・ケミカル・コーポレーション(Allied Chemical Corporation)CFX™混酸性ナイロン樹脂(実施例1に開示したものと同様の触媒直径および丘積を有する)であること以外は実施例1記載のように小凹維シート状物品を製造し、多孔性スクリーン収集装置に設置させた。充填した粒子は実施例1記載のI.R.グレース・カンパニー(Grace Company)のシリカである。その粒子充填微小凹維ウェブ物品は充填率43wt%とした。続いて、この粒子充填微小凹維ウェブを21、38および93°Cの温度および550kPaで加熱カレンダー加工した。その物品は本発明において有用であった。

実施例18

この実施例は、粒子充填陽イオン交換樹脂の水溶液から陽イオン材料を除去する能力を説明する。

プローナ小凹維シート状物品を実施例1のように製造し、ローム(Rohm)およびハース(Haas)(ペンシルバニア州フィラデルフィア(Philadelphia))の強酸性陽イオン交換樹脂グレード(Grade)II(平均粒子径83μm)を充填率86wt%で粒子充填し、次いで、実施例1のようにして、温度21°Cおよび圧力276kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は2秒となった。

その物品の水溶液から陽イオン材料を除去する能力を試験するため、その物品から25mmディスクを切り出し、皿中25mm底面ディスクホルダーに設せた。その物品の有効面積は、その溶液が通過して流れる直徑15mmの円であり、それは1.77cm²に相当する。

酢酸の稀釀溶液でpH7に調整したn-ブチルアミン水溶液5mlを、皿1～2ml/mlでそのディスクを通過してゆっくりと注過した。それから得られた溶液を塩酸水

溶液で中和し、元のアミン溶液と比較し、ディスクにいくらかのブチルアミンが残存しているかどうか調べた。そのデータにより、元の5ml中の0.27eqに比較して、0.08eqのブチルアミンがそのディスクに残存していることが判明した。これは約30%の除去に相当する。

それから同一物品の別の試料を、水酸化アンモニウムの水性原液を使用して評価し、ディスクにより除去したアンモニウム陽イオン量を決定した。この場合、原液5mlを塩酸水溶液で中和し、アンモニウムイオンが0.42eqであることが判明した。そのディスクを通過させた原液の別の5mlでは0.13eq残余し、これはそのディスクによって原液から70%のアンモニウムイオンを除去したことになる。この実施例の物品および実施例1の30と同一の試料から成る物品のスタックを、水溶液から陽イオンおよび中性材料の両者を除去することに使用することができた。

実施例19

この実施例は、陽イオン交換樹脂添加物品の水溶液から陽イオン材料を除去する能力を説明する。この陽イオン交換樹脂は実施例1の材料とは異なる。

ローム(Rohm)およびハース(Haas)の弱酸性陽イオン交換樹脂グレード(Grade)II(平均粒子径85μm)を充填率87wt%で粒子充填した以外は、プローナ小凹維物品を実施例1のように製造し、次いで、実施例1のようにして温度21°Cおよび圧力276kPaでカレンダー加工した。記載した以外は、化学的試験の全般は実施例18と同様である。その物品のガーレイ時間は2秒となった。

その物品の、水溶液からアンモニウムイオン材料を除去する能力を試験するため、0.1Mの塩酸水溶液5mlにそのディスクを通過させ、続いて水50mlを通過させ、カリウム対イオンを水素対イオンと置換した。そのディスクには5mlの溶液から最初に存在した0.48eqは残余でなく、0.38eqのアンモニウムイオンが残余し、アンモニウムイオンの91%が除去できた計算となる。

前記のように塩酸によって水溶液の形に変換した後、水溶液からのn-ブチルアミンの除去についてその同一の物品を試験した。その結果として、この物品は水溶液から36%のアミンを除去したことになる。

実施例20

この実施例は、強力陽イオン交換物品の、溶液から陽イオン材料を除去する能力を説明する。

ローム(Rohm)およびハース(Haas)の強酸性陽イオン交換樹脂グレード(Grade)II(平均粒子径85μm)を充填率89wt%で粒子充填した以外は、プローナ小凹維物品を実施例1のように製造し、次いで、実施例1のようにして温度21°Cおよび圧力276kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は4秒となった。

記載した以外は、化学的試験の全般の詳細は実施例18および19と同様である。

この材料のディスクはアンモニウムイオンの74%を除去およびn-ブチルアミンイオンの100%を除去した。

実施例21

この実施例は、陰イオン交換樹脂含有物品の、溶液から陰イオン材料を除去する有用性を説明する。

プローナ小凹維物品を実施例1のように製造し、(ローム(Rohm)およびハース(Haas))の塩基の形の強塩基性陰イオン交換樹脂Lot# ECP-768™(平均粒子径200μm以下)を充填率86wt%で粒子充填し、次いで、実施例1のようにして温度21°Cおよび圧力276kPaでカレンダー加工した。その物品のガーレイ時間は3秒となった。

記載した以外は、化学的試験の全般の詳細は実施例18、19および20と同様である。

n-メタノールでの予処理液の後、そのディスクを約50mlの0.1M炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、複数物質イオンを炭酸水素塩対イオンと置換した。この時点まで、5mlの0.05M硝酸水溶液(0.18eq)をそのディスクに通過させた。水酸化カリウム水溶液を用いてそのディスクを通過させた溶液を滴定することによって、そのディスクには67%のニトロ酸が残存することが判明した。同一方法で行った再試験により72%の回収率が得られた。

実施例22

この実施例は、カレンダー加工の代わりに機械的プレスを行うことによって同様した複合物品の製法および性能を説明する。

2gのポリプロピレン・プローナ小凹維の微小束を混合することによって試料A

を製造した。それは米国特許No. 983,229号、実施例1記載の方法を用いて製造し、(この記載をここに挿入する)即ち直徑8mmのC₁シリカ粉5gと共にワーリング(Waring)ブレンダーを用いて5秒間混合した。得られた混合物を、直徑5.1cm(2in)、厚さ0.13cm(0.050in)の円形ビレットに入れ、137.900kPa(20,000psi)でプレスした。

試料Bはプレス圧力が10,000psiであることを除く以外は試料Aと同様とした。

そのディスクをEapore™抽出ディスク(Extraction Disks)(ハーゲン(Ragen)社のアナリティカ・テクニク・アクタ(Analytical Chalcocite Acta)238(1990)157-164巻版)とほとんど同様の方法で使用した。即ち、そのディスクを直徑47mm実施例111ipore™通過装置に置き、数mlメタノールで予処理液させ、数mlの水で洗浄し、メタノールを加えてからディスク表面が乾燥しないように注意しながら、0.5%メタノールを含む試験グレードの水1リットルおよび100mg/リットルのディスパーク・レッド(Disperse Red)1(アルドリッヂ・ケミカル(Aldrich Chemical)社)を圧下でそのディスクを通過させた。

このディスクの評価は、前記のように赤色染料を使用して行うことができた。1リットルの染料添加した水を通過した後、その染料を2回の5mlメタノールを用いて、ディスクから溶離した。溶離剤を組み合わせ、分光光度計を用いた色の濃度を480nmで読み取った。この濃度は容積測定によってディスクからの100%回収により得られる濃度に調節した銀塗料溶液の濃度と比較した。そのデータは以下の第3表に示した。

第3表

ディスク試料	流れ時間/1	染料回収率(%)
A	7分14秒	95
B	6分52秒	95

試料AおよびBは、一般に同様の流れ時間で染料の100%回収が可能なEapore™抽出ディスク(Extraction Disks)と同様の性能を示す。

更にそのディスク試料AおよびBの吸収性を比較するために、4組のフタレー

トの溶液を1リットルの水に添加し、(そして高性質液体クロマトグラフィーのような最終分析測定を除いて) 前で詳述したものと同様の方法で再度操作を行った。その結果は以下の第4表に列挙した。

第4表

フクレート回収率:					
ディスク	ジメチル	ジエチル	ジブチル	ジオクチル	時間/リットル
A	21	69	88	8	8分04秒
B	36	85	88	4	8分00秒

この系統のフクレートにより、実施例1の赤色染料と比較すると、より要求される吸着性の試験を行うことができる。なぜならそのフクレートは赤色染料ほど脂溶性ではないからである。ジオクチルフクレートが低回収率を示すのは、その物品によるフクレートのバルク(bulk)吸着性、および短い溶離段階の間の相対的に非効率的な脱離によるものであると思われる。ジメチルフクレートが低回収率を示すのは意外なことではなく、その化合物が相対的に水への溶解度が大きいためである。これらフクレートを1リットルの水から除去するディスクの性能を確認するため、これら試験を非常によく似た回収率となるまで検討し行った。

実施例23~27

その中に平均直径約150μmのシリカ粒子を封入した、平均直径約18μmのポリプロピレン紡維をこの実施例で使用した。

その粒子を非常に粒径8g/m²のRFX™不織ポリプロピレンウェブ(ジョージア州ハズルハースト(Hazlehurst)のアモコ(Amoco)社により製造)中に散在させ、そしてウェブを復縫し、シリカ粒子をウェブの隙間に保持した状態にした。

過剰粒子をそれぞれの端から除去し、得られた粒子充填ウェブのいくつかの端を組合せた。以下の第5表に記載した加熱温度および圧力および時間で、その端をプレスし、組合物品を得た。

本発明にも有用であるエアーレイドウェブまたはカードド(carded)ウェブを使用して、同様の不織合材料を作ることができること。

本発明の範囲や精神を逸脱する事なく、本発明の様々な修饰や変更を行うことができることは当業者には明らかであり、本発明は実施例の目的のため開示したものに制限されるものではない。

第5表

シリカ粒子充填ポリプロピレン試料

実施例 No.	層数 枚	粒子充填 率(vt%)	プレス 回数	プレス 温度 ^a	プレス毎 の時間(秒)	ガーレイ数 (秒/50cc)	厚さ (mm)
23	10	32	4	150°C	4	0.3	0.48
24	20	18	8	150°C	4	1.1	0.79
25	20	22	24	150°C	4		
			1	175°C	5	97	0.74
26(比較)	10	0	2	175°C	2	1.6	0.38
27(比較)	20	0	2	175°C	1.5	19	0.79

a) 8g/m²、平均直径約18μmの遠心力で延伸した不織ポリプロピレン繊維(ジョージア州ハズルハースト(Hazlehurst)のアモコ(Amoco)社から市販) Amoco RFX、その中に粒子を含有。

b) 63160ミズーリ州セントルイス(St.Louis)のマリンクロッド(Mallingkrodt)のシリカ、100メッシュ(平均サイズ約150μm)

c) 02601マサチューセッツ州ハイアンニス(Byantnis)のパッケージング・インダストリーズ・グループ(Packaging Industries Group)のセンチネル・プレス・モデル(Sentinel Press Model)808

不織複合材料の評価

実施例23、24および25の組合材ウェブ(シリカ充填ポリプロピレン不織ウェブ)をTLC用ストリップ(strip)に切削し、分離媒体として評価した。直相の試験用染料試料(デラウェア州ニューアークのアナルテック(ANALTECH)、カタログ#30-03)は、Sudan II、Solvent Green 3、Sudan Orange G、Sudan Red 7BおよびSudan Blue IIを含み、溶媒溶剤としてトルエンを使用した。

トルエンの吸光度は大きく(50mm/10min)、間隙の気孔を通過する相対的に大きな流れを示した。溶媒の前部と共に移動する試験用プローブ染料のいくつかは分離を起こし、特に試料の位置決め点(初期点)付近に残存していた。これは、シリカが不織物内に拘束されても、その吸着性を失わなかったことを示している。

手 続 補 正 書

平成 6年 7月 27日

特許庁長官印

1. 件名の表示

PCT/US92/07659
平成05年特許出願 506909号

2. 発明の名称

分離および回収用の粒子充填不織り複合状物品

3. 対正をする者

ひ付との関係 特許出願人

名称 ミキソク・マイニング・アンド・
マニュファクチャリング・カンパニー

4. 代理人

住所 〒540
大阪府大阪市中央区北堀1丁目3番7号 IMPビル
箕面分館登録所
電話(06)949-1281
FAX (06)949-0381氏名 井口士 (6214) 箕面市 

5. 対正命令の日付

自見(出願ひ立回求と同日)

6. 対正の対象

回求の範囲

7. 対正の内容

別紙の通り



国際登録報告

US 9207659
SA 64570

This patent lists the present family members relating to the claim designated above in the above-mentioned international search report.
The members are as follows in the European Patent Office (EPO) file:
The European Patent Office is to be ready to file for those inventors which are named given for the purpose of information. 08/12/92

Patent document cited in search report	Patentation date	Patent family members	Publication date
US-A-4810381	07-03-89	DE-A- 3873899 EP-A- B 0223055 JP-A- 1209363 US-A- 4906378 US-A- 4971736	24-09-92 05-07-92 21-08-92 06-03-90 20-11-90
US-A-4512897	23-04-85	US-A- 4384957 AU-B- 543079 AU-A- 7534161 CA-A- 1187367 EP-A- B 0047617 WO-A- 8200774	24-05-83 28-03-85 31-03-82 07-03-84 10-03-82 18-03-82
DE-A-2721511	24-11-77	JP-C- 1353355 JP-A- 53004789 JP-B- 59013244 US-A- 4160059	11-12-86 17-01-78 28-03-84 03-07-79
EP-A-0159696	30-10-85	CA-A- 1237116 GB-A- 2158057 JP-A- 60230145 US-A- 4664683	24-05-88 04-11-85 27-11-85 12-05-87

For more details about this entry, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI
. CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG)
. AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS,
DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, K
R, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL
, RO, RU, SD, SE

- (72)発明者 ハーゲン、ドナルド・エフ
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ
州、セント・ポール、ポスト・オフィス・
ボックス33427番 (番地の表示なし)
- (72)発明者 ハンセン、ポール・イー
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ
州、セント・ポール、ポスト・オフィス・
ボックス33427番 (番地の表示なし)
- (72)発明者 バウマン、ニコラス・アール
アメリカ合衆国 55133-3427、ミネソタ
州、セント・ポール、ポスト・オフィス・
ボックス33427番 (番地の表示なし)